

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月22日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007125 A1

(51) 国際特許分類⁷: B22F 9/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007607

(22) 国際出願日: 2003年6月16日 (16.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-207248 2002年7月16日 (16.07.2002) JP
特願2002-351837 2002年12月3日 (03.12.2002) JP
特願2002-351838 2002年12月3日 (03.12.2002) JP
特願2002-351839 2002年12月3日 (03.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 宮下 聖 (MIYASHITA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 菱沼 晶光 (HISHINUMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 阪井 敦 (SAKAI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 大久保 都世 (OKUBO, Toyo) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 新宮 裕

(SHINGU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP). 井関 洋平 (ISEKI, Yohei) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府 京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区 麹町5丁目7番 秀和紀尾井町TBRビル922号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING COLLOIDAL SOLUTION AND CARRIER HAVING COLLOIDAL PARTICLES FIXED ON SURFACE THEREOF, FUEL CELL CATHODE, FUEL CELL ANODE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME AND FUEL CELL USING THE SAME, AND LOW TEMPERATURE OXIDATION CATALYST, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND FUEL CELL FUEL MODIFYING DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: コロイド溶液の製造方法及びコロイド粒子が表面に定着した担持体、並びに燃料電池カソード、燃料電池アノード、それらの製造方法及びそれらを用いた燃料電池、並びに低温酸化触媒、その製造方法及びそれを用いた燃料電池用燃料改質装置

(57) Abstract: A method for forming colloidal particles and preparing a colloidal solution through the boil of a solution containing a metal salt and a reducing agent, wherein the solution has a metal salt concentration of 1×10^{-4} mol/L or more and less than 4×10^{-4} mol/L, the equivalent concentration of the reducing agent is 4 to 20 times that of the metal salt, and the reaction time is 60 to 300 min; a carried composite material comprising a substrate and the colloidal particles fixed thereon through applying a colloidal solution prepared by the above method to the substrate; and a method for preparing a fuel cell cathode, a fuel cell anode or a low temperature oxidation catalyst, which comprises preparing a colloidal solution in a state free of oxygen through the boil of a solution containing a metal salt and a reducing agent and applying the colloidal solution to a substrate, to fix colloidal particles to the substrate.

[続葉有]

WO 2004/007125 A1



(57) 要約:

金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、前記溶液中における金属塩の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下であり、反応時間が60分以上300分以下であるコロイド溶液の製造方法。ならびに、前記の方法で製造したコロイド溶液を基体に塗布することにより、コロイド粒子が基体の表面に定着した担持体。

金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して、溶存酸素を除いた状態で調製したコロイド溶液を、基体に塗布して、基体にコロイド粒子を定着させる燃料電池カソード、燃料電気アノード、及び低温酸化触媒の製造方法。

明 細 書

コロイド溶液の製造方法及びコロイド粒子が表面に定着した担持体、並びに燃料電池カソード、燃料電池アノード、それらの製造方法及びそれらを用いた燃料電池、並びに低温酸化触媒、その製造方法及びそれを用いた燃料電池用燃料改質装置

技術分野

本発明は触媒機能などを発揮しうるコロイド粒子を含有するコロイド溶液の製造方法及び種々の基体に前記コロイド粒子を定着させた担持体に関する。また、本発明は酸素還元反応を促進する燃料電池カソード、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関する。また、本発明は水素酸化反応を促進する燃料電池アノード、その製造方法及びそれを用いた燃料電池に関する。更に本発明は300℃以下の使用温度で優れた触媒活性を示す低温酸化触媒およびその製造方法並びにその低温酸化触媒を用いた燃料電池用燃料改質装置に関する。

背景技術

白金などの金属微粒子が触媒として機能することは広く知られるところである。金属微粒子を触媒として利用する場合、反応原料との接触面積を増やすため、あるいは触媒を取り扱い易くするため、通常は繊維、織布、不織布、フィルムまたは粉体などの基体の表面に金属微粒子を定着させる。基体の表面に金属微粒子を定着させる手段は種々存在するが、金属微粒子を含有するコロイド溶液を基体表面に塗布する方法が、最も簡便で、かつ、均一に定着させられる方法である。

金属微粒子を含有するコロイド溶液の製造方法としては、金属のバルクをコロイドミルなどの粉碎機に掛け、その粉碎微粒子を溶媒中に分散させる分散法が一般的である。しかし、分散法では、得られる金属微粒

子の平均粒径が大きく、基体の表面に定着させることが比較的困難である。たとえば、ガラス繊維などに酸・アルカリ処理を施してその表面を多孔質化した場合、形成される細孔の平均孔径は1～10 nmオーダーであるため、金属微粒子は細孔内に入り込めず、ガラス繊維の表面に上手く定着することができない。また、分散法では、金属微粒子の粒度分布の幅が広いため、基体の表面に金属微粒子を均一に定着させることが困難である。

分散法以外の製造方法としては、金属塩化物が溶解した溶液に還元剤を添加し、金属イオンを還元することで金属微粒子を生成する方法が知られている（雑誌名「表面」, Vol. 21, No. 8 (1983), 450～456 頁, 「白金コロイドの作り方と使い方」, 難波征太郎、大倉一郎著）。この刊行物には、つぎのような記載がある。

「2. 白金コロイドの作り方

2. 1 白金コロイド

白金コロイドの調製にはコンデンサー付きの2 Lの丸底フラスコを用い、これに蒸留水960 mlを入れ、マントルヒーターを用いて十分沸騰させる。これに塩化白金酸水溶液(1g-Pt/L) 60 mlを加え、再び沸騰するのを待って、クエン酸ナトリウム水溶液(1wt%) 120 mlを添加し沸騰を続ける。溶液は、はじめ塩化白金酸のため淡黄色であるが、徐々に黒みを帯び、クエン酸ナトリウム添加30分後には茶褐色となる。さらに還流を続けると、1時間後には黒色に変化し、その後は色の変化は認められない。反応を停止するには、反応溶液を氷水浴中に浸すことにより行う。このようにして得られた白金コロイドは非常に安定であり、冷蔵庫に保存すれば、数ヶ月は凝集が認められない。

本調製方法は非常に簡単であるが、調製にあたっては次の3点に注意する必要がある。1) 容器の洗浄は注意深く行い、あらかじめ一昼夜王水に浸してから使用する。2) 使用する水は特に注意を払う必要があり、イオン交換水を2回蒸留して使用する。3) 反応中は常に加熱を行い、

はげしく反応している状態に保つことである。これだけの注意を払えば、再現性よく、白金コロイドを調製することができる。

反応中はげしく沸騰させておくのは、空気中の酸素が本反応を阻害するからである。溶存酸素を除いた状態で調製することが必要であり、はげしく沸騰していない状態で調製すると、合成に長時間費やしたり、凝集が起こってしまうなどして再現性のよい結果は得られない。窒素ガスなどの不活性気体を吹き込み、溶存酸素を除去した状態では、70℃付近の低温でも調製できる。

未反応の塩化白金酸やクエン酸ナトリウムは、イオン交換樹脂アンバーライドMB-1を詰めたカラムを通すことにより除去することができる。除去の程度は溶液の電気伝導度を測定することにより判断できるが、100mlのコロイド溶液ではイオン交換樹脂6mlで十分である。この際、イオン交換樹脂に吸着される白金コロイドの量はごくわずかである。」

さらに、この刊行物には、上記の手段において、反応溶液の還流時間（反応時間）が長くなるに従って白金コロイドの平均粒径が大きくなり、反応時間が約5時間になると、平均粒径は約32Åに達し、その後は一定になると記載されている。また、白金が触媒活性を著しく示すようになるのは、粒径が16Åを超えたあたりからであるとも記載されている。

また、基体の表面に金属微粒子を定着させる手段としては、特開平07-256112号公報には、2価の白金アンミン塩水溶液中にゼオライトを投入し、これを吸引濾過し水洗した後に加熱乾燥して、さらに500℃に加熱しそのまま維持しつつ、所定時間酸素に曝露し、つづけて水素に曝露することにより、ゼオライト上に金属白金を定着させる方法が記載されている。この方法によれば、平均径0.4～2nmのゼオライトの細孔内に白金超微粒子が定着して、一酸化炭素などの双極性の分子を吸着し酸化できる触媒担持体が得られる。

上記ゼオライトの代わりに導電性を有するカーボンブラックまたはグ

ラファイトなどを基体に用いて、燃料電池材料を製造する技術も知られている。たとえば、特開 2002-222655 号公報には、白金アンミンエトキシド錯体溶液に硝酸ルテニウム水溶液を加えて調製した担持溶液中に、市販のカーボン粉末を加えて混合攪拌した後、これを乾燥させ、さらに電気炉内で加熱しつつ水素に曝露して、前記カーボン粉末上に白金ルテニウム合金を生成するカソード触媒の製造方法が記載されている。また、特開 2001-357857 号公報には、高温焼成したカーボンブラックを、塩化白金酸とホルマリンとを含有する溶液に浸漬し、-10℃まで冷却し攪拌した後、そこに水酸化ナトリウムを滴下して、カーボンブラックに白金超微粒子を定着させる燃料電池アノードの製造方法が記載されている。

上記刊行物の記載に従い、本発明者らが白金のコロイド溶液を作製したところ、反応開始から 60 分を経過した時点で、コロイド粒子の平均粒径がおよそ 35 Å に達し、投入した塩化白金酸の 7～8 割程度がコロイド粒子になっていることが確認された。そして、反応開始から 60 分経過した後は、5 時間経過するまで煮沸を続けても、コロイド粒子の平均粒径および投入した白金重量に対するコロイド粒子の重量の比(以下、この比を「金属回収率」と称する)に殆ど変化は生じなかった。

このコロイド溶液の製造方法は、コロイド粒子の粒径の均一性が高く、また金属回収率も 7～8 割と比較的高いことから、優れた製造方法であるといえる。しかし、コロイド粒子の平均粒径を 16 Å により近づけることができれば、コロイド粒子の比表面積をそれだけ大きくすることになるので、触媒活性をさらに高めることができる。また、金属回収率にも改善の余地が残されている。

また、特開平 07-256112 号公報に記載の製造方法では、触媒活性を示す白金超微粒子がゼオライトの細孔内で生成されるため、白金超微粒子の原料中に含まれる不純物やその生成過程で生じる残渣が加熱焼成を行っても除去されず、白金超微粒子の表面を覆ったり、細孔内に

残留したりすることから、得られた触媒担持体について、白金超微粒子の付着量の割に触媒活性が低いという問題があった。

また、特開 2 0 0 2 - 2 2 2 6 5 5 号公報に記載の製法方法についても、カーボン粉末や白金ルテニウム合金の表面に、溶液中の不純物が付着したり、加熱焼成による残渣が残留したりする問題があった。

更に、特開 2 0 0 1 - 3 5 7 8 5 7 号公報に記載の製法方法についても、析出した白金超微粒子の表面に、溶液中の不純物が付着したり、析出時の残渣が残留したりする問題があった。

従って、本発明は、このような課題に着目して完成されたものである。

その目的とするところは、粒径が一層小さいコロイド粒子を、金属回収率を高めつつ、簡便に作製できるコロイド溶液の製造方法を提供することにある。さらには、このコロイド粒子を基体に定着させることにより、触媒などの機能が効率よく発揮される担持体を提供することにある。

また、本発明の目的とするところは、触媒であるコロイド粒子の付着量が少なくても、酸素還元反応を効率よく行う燃料電池カソードを提供することにある。また、その燃料電池カソードの簡便な製造方法を提供することにある。さらには、この燃料電池カソードを用いることにより、発電効率の高い燃料電池を提供することにある。

また、本発明の目的とするところは、触媒であるコロイド粒子の付着量が少なくても、水素酸化反応を効率よく行う燃料電池アノードを提供することにある。また、その燃料電池アノードの簡便な製造方法を提供することにある。さらには、この燃料電池アノードを用いることにより、発電効率の高い燃料電池を提供することにある。

また、本発明の目的とするところは、触媒であるコロイド粒子の付着量が少なくても、高い触媒活性を示す低温酸化触媒を提供することにある。また、その低温酸化触媒の簡便な製造方法を提供することにある。さらには、触媒活性の高い低温酸化触媒を用いることにより、使用温度が 3 0 0 ℃ 以下とくに 2 0 0 ℃ 以下でも CO シフト反応が高効率で起こ

る燃料電池用燃料改質装置を提供することにある。

発明の開示

この発明は、上記の刊行物に記載されたコロイド溶液の製造方法において、金属塩の濃度、金属塩の当量濃度に対する還元剤の当量濃度の比および反応時間の3つのパラメータを巧妙に組み合わせながら調整することを特徴とする。すなわち、そのコロイド溶液の製造方法における製造最適条件を提供するものである。

また、この発明の方法を用いて製造されたコロイド粒子は、粒径が1 nmオーダーで極めて均一性が高いので、多孔質化したガラス繊維などにもコロイド溶液を公知の手段で塗布するだけで、簡便に、かつ、強固に定着させることができる。そのため、この発明によれば、触媒活性と耐久性とが極めて高い担持体を簡便に製造することができる。

また、この発明に係る燃料電池カソード、燃料電池アノード、及び低温酸化触媒の製造方法は、金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して、溶存酸素を除いた状態で調製したコロイド溶液を用いて、基体にコロイド粒子を定着させることを特徴とする。この方法によれば、安定剤などを含まなくても極めて安定性の高いコロイド溶液を基体に塗布するので、コロイド粒子を生成するために基体を加熱焼成する必要がなくなり、コロイド粒子を基体に定着させることが容易となると共に、残渣の発生などにより触媒活性が低下することもない。また、前記コロイド溶液は、安価な金属塩を出発物質として、簡素な工程で製造できるので、製造コストが極めて低廉である。また、前記コロイド溶液は、粒径が均一で、高濃度になっても凝集し難いので、沈殿を防止するための安定剤が不要であり、かつ、基体上に均一に定着することができる。

また、この発明に係る燃料電池カソードによれば、コロイド粒子の付着量が少なくても、酸素還元反応を効率よく生じさせることができる。さらに、この発明に係る燃料電池によれば、発電効率が改善される。

また、この発明に係る燃料電池アノードによれば、コロイド粒子の付着量が少なくても、水素酸化反応を効率よく生じさせることができる。さらに、この発明に係る燃料電池によれば、発電効率が改善される。

5 また、この発明に係る低温酸化触媒によれば、触媒の付着率が低くても高い触媒活性を示すことができる。さらに、この発明に係る燃料電池用燃料改質装置によれば、300℃以下とくに150～200℃の低温でもCOシフト反応を高効率に起こさせることができる。そのため、この装置であれば、燃料電池の発電効率の改善に資すると共に、耐熱性のあまり高くない部材の利用が可能となることから、部材選択の幅が広がる。

10

図面の簡単な説明

第1図は、実施例におけるCO転化率の測定結果を示す図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、この発明では、基本的に上記刊行物(雑誌名「表面」, Vol. 21, No. 8 (1983), 450～456 頁, 難波征太郎、大倉一郎著)「白金コロイドの作り方と使い方」に記載された手段を踏襲する。そのため、この刊行物と相違する事項についてのみ説明を行う。

20

還元剤としては、水に溶解するものであればとくに限定されるものではなく、アルコール類、クエン酸類、カルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類またはエステル類が例示される。また、これらの2種以上を併用してもよい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールまたはグリセリンが例示される。クエン酸類としては、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウムまたはクエン酸アンモニウムなどのクエン酸塩が例示される。カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、フマル酸、

25

リンゴ酸、コハク酸、アスパラギン酸またはそれらのカルボン酸塩が例示される。ケトン類としては、アセトンまたはメチルエチルケトンが例示される。エーテル類としては、ジエチルエーテルが例示される。アルデヒド類としては、ホルマリンまたはアセトアルデヒドが例示される。

- 5 エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチルまたは酢酸エチルが例示される。

- 粒径 1 ~ 20 nm の安定な金属のコロイド粒子を生成する観点からは、還元剤としてアルコール類、クエン酸類またはカルボン酸類が好ましい。とくに粒径 1 ~ 5 nm の安定な金属のコロイド粒子を生成するためには、
10 クエン酸類が好適である。ただし、コロイド粒子は、粒径が 1.6 nm 未満になると、急激に触媒活性などが低下するため、その平均粒径は 1.6 nm 以上であることが好ましい。

- 反応溶液を構成する溶媒は、還元剤および金属塩を溶解できるものであればとくに限定されるものではなく、水、アルコール類、ケトン類またはエーテル類が例示される。また、これらを 2 種以上併用してもよい。
15 アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノールまたは 2-プロパノールなどが例示される。ケトン類としては、ギ酸メチル、酢酸メチルまたは酢酸エチルなどが例示される。エーテル類としては、メチルエチルエーテルまたはジエチルエーテルなどが例示される。
20 金属塩を十分に溶解する観点から、溶媒としては、水またはアルコール類が好ましい。

- 金属塩は、溶媒に溶解し、還元剤により還元されるものであればとくに限定されるものではない。たとえば、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、金 (Au)、鉛 (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、
25 ニッケル (Ni)、銅 (Cu) もしくはスズ (Sn) の塩化物、硝酸塩、硫酸塩または金属錯化合物が挙げられる。また、これらの 2 種以上を併用してもよい。2 種の金属塩を併用する場合は、合金のコロイド粒子を製造することができる。金属塩として白金塩を用いた場合は、コロイド粒子の粒径

がとくに小さくなり、1～5 nmの安定なコロイド粒子が得られる。

金属塩と還元剤とを含有する反応溶液を煮沸することにより、溶存酸素を排除しつつ、金属イオンの還元反応を進行させる。この反応の初期には、反応溶液中の金属イオンが一斉に還元されて無数の金属原子が発生し、これが反応溶液中を漂っているものと考えられる。このことは、下記実施例1において、反応開始から30分経過後のコロイド溶液は触媒活性を殆ど示さないが、その白金濃度（金属イオン分を除去した残りの金属の濃度、すなわちコロイド粒子の濃度）の方は比較的高くなっていることから推測される。すなわち、還元されて金属イオンではなくなったため、イオン交換樹脂に捕捉されないものの、粒径がまだ1.6 nmに達しないことから、触媒活性を示すことができない金属原子およびそのクラスターが存在することを示しているものと考えられる。この金属原子は金属イオンを引き寄せ、その表面で還元反応が生じることにより、あるいは金属原子およびクラスターが凝集することにより、コロイド粒子は次第に成長して大きくなり、触媒活性を示すようになると考えられる。これらのことから、反応溶液中におけるコロイド粒子の成長は、金属原子の発生に直接関与する「金属塩の当量濃度に対する還元剤の当量濃度」と、金属原子、そのクラスターおよび金属イオンの衝突頻度に直接関係する「金属塩の濃度」と、還元反応および金属原子の衝突などに直接関係する「反応時間」とに密接に関連しているものと推測される。そこで、これら3つのパラメータを巧妙に変化させ組み合わせることにより、上記刊行物に記載されたコロイド溶液の製造方法よりも有利な製造条件を見出し特定する。

その第一の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以上 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下の場合に、反応時間を60分以上300分以下とするものである。この第一の実施の形態によれば、金属回収率を80～100%に、また金属のコロイド粒子の平均粒径を2.3

nm以下にすることができる。

第二の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下の場合に、反応時間を30分以上150分以下とするものである。この第二の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を2 nm以下にすることができる。

第三の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下の場合に、反応時間を30分以上90分以下とするものである。この第三の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を小さくすることができる。

第四の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の2倍以上4倍未満の場合に、反応時間を60分以上120分以下とするものである。この第四の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を2.3 nm以下にすることができる。

第五の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の2倍以上4倍未満の場合に、反応時間を30分以上240分以下とするものである。この第五の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を1.8 nm以下にすることができる。

第六の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の1倍以上2倍未満の場合に、反応時間を60分以上120分

以下とするものである。この第六の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を2.3 nm以下にすることができる。

第七の実施の形態としては、反応溶液中における金属塩の濃度が $6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以上 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の1倍以上2倍未満の場合に、反応時間を30分以上120分以下とするものである。この第七の実施の形態によれば、金属のコロイド粒子を沈殿させることなく、その平均粒径を1.8 nm以下にすることができる。

反応溶液において、金属塩の濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 未満の場合は、金属イオンの還元反応が生じ難く、またコロイド粒子が所定の粒径に成長するまでに長時間を要すことから、工業的な利用には不向きである。一方、金属塩の濃度が $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ を超えると、反応溶液中でコロイド粒子同士が凝集し易く、反応開始後の早い段階で沈殿が生じる。また、反応溶液において、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の1倍未満の場合は、金属塩に還元されないものが出てくるため、金属回収率が自ずと低下する。一方、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の20倍を超えると、還元剤自体が凝集して沈殿するため、この沈殿に金属塩も巻き込まれて、金属回収率が低下する。

上記の各実施の形態の条件で製造したコロイド溶液は、ディップ法またはスプレー法など公知の手段を用いて、各種の基体に塗布することができる。基体の種類は、コロイド粒子が定着できるものであればとくに限定されるものではない。たとえば、炭素類、無機セラミック類または有機ポリマー類が挙げられる。また、これらの2種以上を併用してもよい。炭素類としては、活性炭、木炭または炭素繊維が例示される。無機セラミック類としては、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカまたはゼオライトが例示される。有機ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリシリ

コーン、ナフィオンまたはポリセルローズが例示される。これらの中でもガラス繊維および鱗片状ガラスが好適である。ガラス繊維および鱗片状ガラスは、酸・アルカリ溶液を用いて薬液処理されると、その表面が容易に多孔質化する。この多孔質における細孔の平均径は、通常は1～10 nmオーダーであることから、上記の実施の形態の条件で製造した金属のコロイド粒子であれば、多孔質の細孔内に上手く入り込むことができ、そこに強固に定着することができる。そのため、多孔質化したガラス繊維または鱗片状ガラスを基体とする担持体は、基体の比表面積が大きいことから高効率の触媒活性を示すことができ、その耐久性にも優れる。この担持体は、織布または不織布などに加工され、たとえばエンジンマフラー内の排ガス浄化フィルタとして利用される。

【実施例】

以下、実施例、参考例、及び比較例を用いて、コロイド溶液の製造方法及びコロイド粒子が表面に定着した担持体の発明をより具体的に説明する。

（参考例1）

まず、上記刊行物の記載に準じて、コロイド溶液を作製した。この参考例1のコロイド溶液を基準として、各実施例、参考例及び比較例について順次説明する。

1, 500 ml フラスコ、100 ml 三角フラスコ、200 ml 三角フラスコ、還流コンデンサーおよび攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換および限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換および限外濾過した純水850 mlと攪拌子とを前記1, 500 ml フラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま1時間煮沸を行った。一方、100 ml 三角フラスコに、テトラクロロ白金酸6水和物0.1328 g（白金として50 mg）を秤量して投入し、そこにイオン交換および限外濾過した純水を加えて50 m

1とした。また、200 ml 三角フラスコに、クエン酸ナトリウム 1 g
を秤量して投入し、イオン交換および限外濾過した純水を加えて 100
ml とした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1, 500 ml フラスコ
に 100 ml 三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再
5 度 100℃まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、3
0 分間煮沸を行った。つづいて、200 ml フラスコからクエン酸ナト
リウム水溶液を沸騰状態が維持されるように徐々に添加した。この反応
溶液において、白金濃度は $50 \text{ mg/L} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N}$
10 の比は 13.2 となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体とし
て機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃
度の比は 3.3 となる。

クエン酸ナトリウム水溶液を 1, 500 ml フラスコに全て添加した
後、沸騰状態で還元反応を継続させ、反応開始から 30 分後、60 分後、
15 90 分後、120 分後および 240 分後にそれぞれ反応を止めて、その
反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバ
ーライト MB-1（オルガノ株式会社製）を詰めたカラムに通し、反応
溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定なコロイド
溶液を得た。このコロイド溶液について、プラズマ発光分光分析法によ
りコロイド粒子の濃度を測定し、さらにコロイド粒子を適量サンプリ
20 ングし過酸化水素分解反応を利用して、その触媒活性の状態すなわちコ
ロイド粒子の粒径を調査した。これらの測定結果を反応溶液の濃度など
と共に、下記表 1 にまとめて示す。また、過酸化水素分解反応を利用し
たコロイド粒子の測定の精度を確認するため、反応開始から 120 分後
25 に室温まで急冷した反応溶液について、透過型電子顕微鏡を用いて、白
金のコロイド粒子の平均粒径を測定した。その結果、コロイド粒子の平
均粒径は 3.5 nm であり、過酸化水素分解反応を利用した測定結果と
一致することが確認された。なお、表 1 中の生成物（コロイド粒子）の

欄における白金濃度を、反応溶液における白金濃度で割って百分率化すれば、白金についての金属回収率が求められる。

（実施例 1）～（実施例 7）および（比較例 1）

上記参考例 1 において、反応溶液における白金の添加量およびクエン酸ナトリウムの添加量を表 1 の通りに変更した以外は同様にして、白金
5 のコロイド溶液を製造し、その特性を調査した。その結果を、下記表 1 にまとめて示す。表 1 において、生成物（コロイド粒子）の欄における白金濃度または触媒活性の数値が反応時間の経過と共に低下している箇所は、沈殿が生じていることを示す。沈殿が生じた場合は、沈殿を除く
10 上澄みについて白金濃度および触媒活性を調査した。なお、実施例 1 は、第一の実施の形態すなわち請求の範囲第 1 項に対応する例であり、実施例 2 以降についても各請求項の番号に対応する例である。

（比較例 2）

参考例 1 において、反応溶液における白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃度の比が 3 3 倍となるように調製し、それ以外は
15 同様にして白金のコロイド溶液を製造した。その結果、反応開始から 60 分も経過しないうちに、反応溶液中に沈殿が生じ始めた。

【表 1】

	反 応 溶 液					反 応 時 間	生 成 物 (コロイド粒子)	
	白 金 濃 度			クエン酸ナトリウム(*1)			白 金 濃 度	触 媒 活 性
	(mg/L)	(mol/L)	(N)	(mol/ mol-Pt)	(N/N-Pt)			
実 施 例 1	50	0.00026	0.00103	26.4	6.6	30	14.94	0.00
						60	44.23	0.41
						90	42.28	0.98
						120	40.00	1.44
						240	52.82	2.04
実 施 例 2	100	0.00051	0.00205	26.4	6.6	30	65.66	1.34
						60	77.96	0.87
						90	74.87	1.27
						120	79.39	2.70
						240	23.44	1.28
実 施 例 3	150	0.00077	0.00308	26.4	6.6	30	90.47	1.00
						60	84.21	0.89
						90	88.10	0.93
						120	36.90	0.43
						240	1.24	0.00
実 施 例 4	100	0.00051	0.00205	13.2	3.3	30	64.17	0.44
						60	67.49	1.62
						90	68.27	2.12
						120	69.98	1.73
						240	1.36	1.78
実 施 例 5	150	0.00077	0.00308	13.2	3.3	30	108.09	1.19
						60	115.29	1.10
						90	109.24	0.49
						120	120.82	2.58
						240	109.96	3.84
参 考 例 1	50	0.00026	0.00103	13.2	3.3	30	23.97	0.20
						60	34.91	0.91
						90	24.99	0.81
						120	31.25	0.79
						240	39.05	0.82
実 施 例 6	100	0.00051	0.00205	4.4	1.1	30	69.86	0.59
						60	73.32	1.96
						90	70.08	1.86
						120	76.32	1.51
						240	78.08	0.73
実 施 例 7	150	0.00077	0.00308	4.4	1.1	30	114.08	1.73
						60	109.85	2.46
						90	122.18	3.25
						120	115.44	3.02
						240	4.87	1.04
比 較 例 1	50	0.00026	0.00103	4.4	1.1	30	25.30	0.62
						60	26.50	0.67
						90	20.70	0.57
						120	27.51	0.45
						240	1.21	0.00

注*1 反応溶液中においてクエン酸ナトリウムは、一電子供与体(還元剤)として機能する

表 1 における実施例と参考例と比較例とを対比することにより、つぎのことが判る。

上記の各実施例 1 ～ 7 において、反応時間を適宜調整すれば、コロイド粒子の沈殿を生じさせることなく、上記刊行物に記載された製造方法よりも金属回収率を改善することができ、ないしは触媒活性を高めることができる。

上記の方法により製造したコロイド粒子は、粒径が 1 nm オーダーで極めて均一性が高く、また高濃度状態でも安定剤を必要とせず殆ど凝集を生じない。そのため、コロイド溶液中に基体を浸漬するなど公知の手段を用いることにより、コロイド粒子を基体上に、簡便、かつ、強固に定着させることができる。また、このコロイド溶液を使用することから、コロイド粒子を生成するために基体ごと加熱焼成する必要がなくなり、製造工程を簡素化できるだけでなく、前記生成による残渣および不純物（副生物）の発生も回避することができる。その結果、この発明に係る製造方法によれば、触媒活性と耐久性とが極めて高い燃料電池カソード、燃料電池アノード、及び低温酸化触媒を簡便に得ることができる。

コロイド溶液を基体に塗布する手段としては、とくに限定されるものではなく、ディップ法またはスプレー法など公知の手段が例示される。基体の種類は、コロイド粒子が定着でき、かつ、燃料電池カソード及び燃料電池アノードとして必要な機能すなわち導電性および耐熱性などを備えるものであれば、とくに限定されるものではない。たとえば、グラファイトまたはカーボンブラックなどが例示される。基体の形態・形状もとくに限定されるものではなく、棒状、繊維状、平板状、織布またはバルク状（凝集体）などが例示される。

低温酸化触媒に対して、その基体の種類は、コロイド粒子が定着でき、かつ、低温酸化触媒の担持体として必要な機能すなわち耐酸化性および耐熱性などを備えるものであれば、とくに限定されるものではない。たとえば、炭素類、無機セラミック類または有機ポリマー類が挙げられる。

また、これらの2種以上を併用してもよい。炭素類としては、活性炭、木炭、炭素繊維またはカーボンブラックなどが例示される。無機セラミック類としては、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカまたはゼオライトが例示される。有機ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシリコーン、ナフィオンまたはポリセルロースが例示される。基体の形態・形状もとくに限定されるものではなく、繊維、織布、不織布、フィルムまたは粉体などが例示される。これらの中でもガラス繊維および鱗片状ガラスからなる基体が好適である。ガラス繊維および鱗片状ガラスは、酸・アルカリ溶液を用いて薬液処理されると、その表面が容易に多孔質化する。この多孔質における細孔の平均径は、通常は1～10 nmオーダーであることから、上記のコロイド粒子であれば、多孔質の細孔内に上手く入り込むことができ、そこに強固に定着することができる。

還元剤としては、水に溶解するものであればとくに限定されるものではなく、アルコール類、クエン酸類、カルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類またはエステル類が例示される。また、これらの2類以上を併用してもよい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールまたはグリセリンが例示される。クエン酸類としては、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウムまたはクエン酸アンモニウムなどのクエン酸塩が例示される。カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、フマル酸、リンゴ酸、コハク酸、アスパラギン酸またはそれらのカルボン酸塩が例示される。ケトン類としては、アセトンまたはメチルエチルケトンが例示される。エーテル類としては、ジエチルエーテルが例示される。アルデヒド類としては、ホルマリンまたはアセトアルデヒドが例示される。エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチルまたは酢酸エチルが例示される。これらの中でも、還元性が高く、取り扱いも容易なクエン酸ナトリウムがとくに好ましい。

粒径 1 ~ 20 nm の安定な金属のコロイド粒子を生成する観点からは、還元剤としてアルコール類、クエン酸類またはカルボン酸類が好ましい。とくに粒径 1 ~ 5 nm の安定な金属のコロイド粒子を生成するためには、クエン酸類が好適である。ただし、コロイド粒子は、粒径が 1.6 nm 未満になると、低温での（例えば、100℃以下における）触媒活性が著しく低下するため、その平均粒径は 1.6 nm 以上であることが好ましい。

反応溶液を構成する溶媒は、還元剤および金属塩を溶解できるものであればとくに限定されるものではなく、水、アルコール類、ケトン類またはエーテル類が例示される。また、これらを 2 種以上併用してもよい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノールまたは 2-プロパノールなどが例示される。ケトン類としては、ギ酸メチル、酢酸メチルまたは酢酸エチルなどが例示される。エーテル類としては、メチルエチルエーテルまたはジエチルエーテルなどが例示される。金属塩を十分に溶解する観点から、溶媒としては、水またはアルコール類が好ましい。

金属塩は、溶媒に溶解し、還元剤により還元されるもので、コロイド粒子となったときに触媒として機能しうるものであれば、その種類をとくに限定されるものではない。たとえば、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、金 (Au)、鉛 (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) もしくはスズ (Sn) の塩化物、硝酸塩、硫酸塩またはこれらの金属錯化合物が挙げられる。また、これらの 2 種以上を併用してもよい。2 種の金属塩を併用する場合は、合金のコロイド粒子を製造することができる。金属塩として白金塩を用いた場合は、コロイド粒子の粒径がとくに小さくなり、1 ~ 5 nm の安定なコロイド粒子が得られる。とくに、塩化白金酸を使用すれば、コロイド粒子の粒径の均一化を一層図ることができる。

導電性の基体上にコロイド粒子が定着すれば、これを公知の手段によ

り加工するだけで、燃料電池カソード及び燃料電池アノードが得られる。
この燃料電池カソードは、コロイド粒子が不純物や残渣に覆われることが
ないので、その触媒活性すなわち酸素還元反応性が極めて高い。したが
って、この発明に係るカソードを用いた燃料電池は、酸素還元反応が
5 高効率で生じるため、その発電効率が向上する。また、この燃料電池ア
ノードは、コロイド粒子が不純物や残渣に覆われることがないので、そ
の触媒活性すなわち水素酸化反応性が極めて高い。したがって、この発
明に係るアノードを用いた燃料電池は、水素酸化反応が高効率で生じる
ため、その発電効率が向上する。なお、この燃料電池の製造方法も、と
10 くに限定されるものではなく、公知の手段をそのまま用いることができ
る

また、基体上にコロイド粒子が定着すれば、これを低温酸化触媒とし
て利用することができる。ここで、「低温酸化触媒」とは、300℃以下
とくに100～300℃の温度域で使用する酸化触媒をいう。この低温
15 酸化触媒は、コロイド粒子が不純物や残渣に覆われることがないので、
その触媒活性が極めて高い。とくに150～200℃の低温域では、既
存の方法すなわちゼオライトなどの担持体表面において加熱焼成により
生成する方法で製造したコロイド粒子を用いたものを比較対照にすると、
その触媒活性は2～3倍にも達する。この点については、実施例で後述
20 する。

したがって、この発明に係る低温酸化触媒を燃料電池用燃料改質装置
に利用すれば、300℃以下とくに150～200℃の低温域でCOシ
フト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)を効率的に起こさせることができる。そのため、
この発明に係る燃料電池用燃料改質装置であれば、従来の製造装置およ
25 び部材などをそのまま流用できるので、極めて簡便、かつ、安価に燃料
電池の発電効率を改善することができる。なお、燃料電池用燃料改質装
置の製造方法は、とくに限定されるものではなく、公知の手段をそのま
ま用いることができる。

以下、実施例および比較例を用いて、燃料電池カソード、燃料電池アノード、その製造方法及び燃料電池の発明をより具体的に説明する。

(実施例 8)

1, 500 ml フラスコ、100 ml 三角フラスコ、200 ml 三角
5 フラスコ、還流コンデンサーおよび攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換および限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換および限外濾過した純水 850 ml と攪拌子とを前記 1, 500 ml フラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを 100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、
10 そのまま 1 時間煮沸を行った。一方、100 ml 三角フラスコに、テトラクロロ白金酸 6 水和物 0.1328 g (白金として 50 mg) を秤量して投入し、そこにイオン交換および限外濾過した純水を加えて 50 ml とした。また、200 ml 三角フラスコに、クエン酸ナトリウム 1 g を秤量して投入し、イオン交換および限外濾過した純水を加えて 100
15 ml とした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1, 500 ml フラスコに 100 ml 三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再度 100℃まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、30 分間煮沸を行った。つづいて、200 ml フラスコからクエン酸ナトリウム水溶液を沸騰状態が維持されるように徐々に添加した。この反応
20 溶液において、白金濃度は $50 \text{ mg/L} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ であり、白金のモル濃度に対するクエン酸ナトリウムのモル濃度の比は 13.2 となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体として機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃度の比は 3.3 となる。

25 クエン酸ナトリウム水溶液を 1, 500 ml フラスコに全て添加した後、沸騰状態で還元反応を継続させ、反応開始から 120 分後に反応を止めて、その反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライト MB-1 (オルガノ株式会社製) を詰めたカラム

に通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定なコロイド溶液を得た。このコロイド溶液について、プラズマ発光分光分析法によりコロイド粒子の濃度を測定し、さらにコロイド粒子を適当量サンプリングし過酸化水素分解反応を利用して、その触媒活性の状態すなわちコロイド粒子の粒径を調査した。その結果、白金コロイド粒子の濃度は 31.25 mg/L で、触媒活性は $0.79 \text{ mol-O}_2/\text{mg-Pt/min}$ であった。また、過酸化水素分解反応を利用したコロイド粒子の測定の精度を確認するため、上記白金コロイド粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、コロイド粒子の平均粒径は 3.5 nm であり、過酸化水素分解反応を利用した測定結果と一致することを確認した。

上記の手段により作製したコロイド溶液中に、市販のグラファイト電極（外径 3 mm の薄い円盤）を所定時間浸漬した後、引き上げて自然乾燥させた。このグラファイト電極表面における白金コロイド粒子の付着量を測定したところ、 $10 \mu\text{g-Pt/cm}^2$ であった。この白金コロイド粒子が定着したグラファイト電極を、作用電極（外径 6 mm の棒状グラファイト）の端面に密着させ、濃度 0.5 M の硫酸水溶液中に、前記白金コロイド粒子が浸るように浸漬した。つづいて、前記硫酸水溶液中に酸素ガスを送り込み、しばらくバブリングすることによって溶液中の酸素を飽和させた。バブリングを継続しつつ、前記作用電極に標準電極を接続して、カソード電流の大きさを測定した。その結果、カソード電流値 $i(0_2) = -2.31 \text{ A/g-Pt}$ であった。

（実施例 9）

実施例 8 において、クエン酸ナトリウム水溶液を $1,500 \text{ ml}$ フラスコに全て添加した後、沸騰状態で還元反応を継続させた状態に関し、反応開始から反応を止めるまでの時間を短くした以外は同様にして、コロイド溶液と燃料電池カソードとを作製した。このコロイド溶液における白金コロイド粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡の測定により $1.$

1 nmであることが判った。また、グラファイト電極表面における白金コロイド粒子の付着量は、実施例 8 と同じ $10 \mu\text{g-Pt}/\text{cm}^2$ であった。

さらに、実施例 8 と同じ条件でカソード電流値を測定したところ、 $i(0_2) = -2.35 \text{ A/g-Pt}$ であった。

5 (比較例 3)

実施例 8 における白金コロイド粒子をグラファイト電極に定着させる手段について、つぎのように変更した。ピスアセチルアセトナート白金酸を含有する溶液中にグラファイト電極を浸漬し、しばらく放置した後
10 に引き上げて、これを水素存在下で加熱焼成して、グラファイト電極上で白金超微粒子を生成させた。このグラファイト電極表面に定着した白金超微粒子の付着量は、実施例 8 と同じ $10 \mu\text{g-Pt}/\text{cm}^2$ であった。それ以外は、実施例 8 と同様にして、燃料電池カソードを作製し、カソード電流値を測定した。その結果、 $i(0_2) = -2.03 \text{ A/g-Pt}$ であった。

(実施例 10)

15 1, 500 ml フラスコ、100 ml 三角フラスコ、200 ml 三角フラスコ、還流コンデンサーおよび攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換および限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換および限外濾過した純水 850 ml と攪拌子とを前記 1, 500 ml フラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、
20 これを 100°C まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま 1 時間煮沸を行った。一方、100 ml 三角フラスコに、テトラクロロ白金酸 6 水和物 0.1328 g (白金として 50 mg) を秤量して投入し、そこにイオン交換および限外濾過した純水を加えて 50 ml とした。また、200 ml 三角フラスコに、クエン酸ナトリウム 1 g
25 を秤量して投入し、イオン交換および限外濾過した純水を加えて 100 ml とした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1, 500 ml フラスコに 100 ml 三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再度 100°C まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、3

0 分間煮沸を行った。つづいて、200 ml フラスコからクエン酸ナトリウム水溶液を沸騰状態が維持されるように徐々に添加した。この反応溶液において、白金濃度は $50 \text{ mg/L} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ であり、白金のモル濃度に対するクエン酸ナトリウムのモル濃度の比は 13.2 となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体として機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃度の比は 3.3 となる。

クエン酸ナトリウム水溶液を 1,500 ml フラスコに全て添加した後、沸騰状態で還元反応を継続させ、反応開始から 120 分後に反応を止めて、その反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライト MB-1 (オルガノ株式会社製) を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定なコロイド溶液を得た。このコロイド溶液について、プラズマ発光分光分析法によりコロイド粒子の濃度を測定し、さらにコロイド粒子を適当量サンプリングし過酸化水素分解反応を利用して、その触媒活性の状態すなわちコロイド粒子の粒径を調査した。その結果、白金コロイド粒子の濃度は 31.25 mg/L で、触媒活性は $0.79 \text{ mol-O}_2/\text{mg-Pt/min}$ であった。また、過酸化水素分解反応を利用したコロイド粒子の測定の精度を確認するため、上記白金コロイド粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、コロイド粒子の平均粒径は 3.5 nm であり、過酸化水素分解反応を利用した測定結果と一致することが確認された。

上記の手段により作製したコロイド溶液中に、市販のグラファイト電極 (外径 3 mm の薄い円盤) を所定時間浸漬した後、引き上げて自然乾燥させた。このグラファイト電極表面における白金コロイド粒子の付着量を測定したところ、 $10 \mu\text{g-Pt}/\text{cm}^2$ であった。この白金コロイド粒子が定着したグラファイト電極を、作用電極 (外径 6 mm の棒状グラファイト) の端面に密着させ、濃度 0.5 M の硫酸水溶液中に、前記白金コ

ロイド粒子が浸るように浸漬した。つづいて、前記硫酸水溶液中に水素ガスを送り込み、しばらくバブリングすることによって溶液中の水素を飽和させた。バブリングを継続しつつ、前記作用電極に標準電極を接続して、アノード電流の大きさを測定した。その結果、アノード電流値 i (H₂) = 1. 28 A / g -Pt であった。

(比較例 4)

実施例 10 における白金コロイド粒子をグラファイト電極に定着させる手段について、つぎのように変更した。ビスアセチルアセトナート白金酸を含有する溶液中にグラファイト電極を浸漬し、しばらく放置した後、引き上げて、これを水素存在下で加熱焼成して、グラファイト電極上で白金超微粒子を生成させた。このグラファイト電極表面に定着した白金超微粒子の付着量は、実施例 10 と同じ 10 μ g-Pt/cm² であった。それ以外は、実施例 10 と同様にして、燃料電池アノードを作製し、アノード電流値を測定した。その結果、 i (H₂) = 1. 08 A / g -Pt であった。

(実施例 11)

1, 500 ml フラスコ、100 ml 三角フラスコ、200 ml 三角フラスコ、還流コンデンサーおよび攪拌子を王水中に一昼夜浸し、イオン交換および限外濾過した純水を用いて前記器具を十分に洗浄した。イオン交換および限外濾過した純水 850 ml と攪拌子とを前記 1, 500 ml フラスコに投入し、還流コンデンサーをフラスコ上部に設置して、これを 100℃まで加熱・昇温した。純水中の溶存酸素を取り除くため、そのまま 1 時間煮沸を行った。一方、100 ml 三角フラスコに、テトラクロロ白金酸 6 水和物 0. 1328 g (白金として 50 mg) を秤量して投入し、そこにイオン交換および限外濾過した純水を加えて 50 ml とした。また、200 ml 三角フラスコに、クエン酸ナトリウム 1 g を秤量して投入し、イオン交換および限外濾過した純水を加えて 100 ml とした。純水の溶存酸素を取り除いた後、1, 500 ml フラスコ

に 100 ml 三角フラスコからテトラクロロ白金酸水溶液を投入し、再度 100℃まで加熱・昇温した。さらに、溶存酸素を除去するため、30 分間煮沸を行った。つづいて、200 ml フラスコからクエン酸ナトリウム水溶液を沸騰状態が維持されるように徐々に添加した。この反応溶液において、白金濃度は $50 \text{ mg/L} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N}$ であり、白金のモル濃度に対するクエン酸ナトリウムのモル濃度の比は 13.2 となる。また、クエン酸ナトリウムは一電子供与体として機能するから、白金の当量濃度に対するクエン酸ナトリウムの当量濃度の比は 3.3 となる。

クエン酸ナトリウム水溶液を 1,500 ml フラスコに全て添加した後、沸騰状態で還元反応を継続させ、反応開始から 120 分後に反応を止めて、その反応液を室温まで急冷した。冷却した反応溶液をイオン交換樹脂アンバーライト MB-1（オルガノ株式会社製）を詰めたカラムに通し、反応溶液中に残存する金属イオンおよび還元剤を取り除いて安定なコロイド溶液を得た。このコロイド溶液について、プラズマ発光分光分析法によりコロイド粒子の濃度を測定し、さらにコロイド粒子を適当量サンプリングし過酸化水素分解反応を利用して、その触媒活性の状態すなわちコロイド粒子の粒径を調査した。その結果、白金コロイド粒子の濃度は 31.25 mg/L で、触媒活性は $0.79 \text{ mol-O}_2/\text{mg-Pt}/\text{min}$ であった。また、過酸化水素分解反応を利用したコロイド粒子の測定の精度を確認するため、上記白金コロイド粒子について、透過型電子顕微鏡を用いて、その平均粒径を測定した。その結果、コロイド粒子の平均粒径は 3.5 nm であり、過酸化水素分解反応を利用した測定結果と一致することが確認された。

上記の手段により作製したコロイド溶液中に、市販のアルミナ微粒子を添加し、所定時間浸漬した後、引き上げ自然乾燥させた。その後、アルミナ微粒子を数日間デシケータ内で保管し、コロイド溶液の溶媒を完全に除去した。その後、このアルミナ微粒子における白金コロイド粒子

の付着率を測定（白金コロイド粒子を付着する前後の質量差から算出）したところ、白金コロイド粒子の付着率は、0.27質量%であった。

この白金コロイド粒子が付着したアルミナ微粒子すなわち低温酸化触媒について、その触媒活性を測定するため、つぎの手段によりCO転化率を測定した。測定条件としては、ガス組成（体積比）： $\text{CO}=0.8\%$ 、 $\text{CO}_2=20.2\%$ 、 $\text{H}_2=38.5\%$ 、 $\text{O}_2=0.8\%$ および $\text{He}=39.7\%$ からなる混合ガスを用いて、空間速度（SV） $=11,000\text{ h}^{-1}$ （触媒2ml／ガス流量22L／h）として、低温酸化触媒および混合ガスの温度を50、100、150、200、250または300℃としたときにおけるそれぞれのCO転化率を測定した。その結果を図1に示す。

（実施例12）

実施例11において、クエン酸ナトリウム水溶液を1,500mlフラスコに全て添加した後、沸騰状態で還元反応を継続させた状態に関し、反応開始から反応を止めるまでの時間を短くした以外は同様にして、コロイド溶液と低温酸化触媒とを作製した。このコロイド溶液における白金コロイド粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡の測定により1.1nmであることが判った。また、低温酸化触媒（白金コロイド粒子が定着したアルミナ微粒子）における白金コロイド粒子の付着率は0.20質量%であった。

さらに、実施例11と同じ条件で、この低温酸化触媒のCO転化率を測定した。その結果を図1に示す。

（比較例5）

実施例11において、低温酸化触媒の作製を行わず、その代わりに市販の白金超微粒子が定着したアルミナ微粒子（N-220 ズードケミー触媒社製）を使用した。このアルミナ微粒子における白金超微粒子の付着率は、0.20質量%であり、また白金超微粒子の比表面積を測定したところ約 $160\text{ m}^2/\text{g}$ であったことから、その平均粒径は実施例12で作製した白金コロイド粒子とほぼ同等の1nm程度と考えられる。

さらに、実施例 1 1 と同じ条件で CO 転化率を測定した。その結果を図 1 に示す。

これら実施例 1 1、1 2 および比較例 5 を対比することにより、この発明に係る低温酸化触媒は、既存の方法で製造した触媒よりも触媒活性
5 が高いことが判る。とくに、150～200℃の範囲では、既存の方法で製造した触媒を基準にして、触媒活性が2～3倍にも達する。

また、実施例 1 1 および実施例 1 2 とを対比することにより、白金コロイド粒子の平均粒径が大きいほど、より低温域から触媒活性が高くなり始めることが判る。しかし、平均粒径が大きくなれば、白金コロイド
10 粒子は沈殿し易くなることから、その平均粒径は5 nm以下とすることが好ましい。すなわち、白金コロイド粒子のより好ましい平均粒径は、3.5～5 nmである。

産業上の利用可能性

15 以上のように、この発明は、以上のように構成されていることから、つぎのような効果を奏する。金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して金属のコロイド粒子を成形する方法において、そのコロイド粒子の生成・会合・凝集に直接的に影響を与える3つの製造条件（パラメータ）を組み合わせつつ調整することにより、コロイド粒子の平均粒径を一層
20 小さく、かつ、均一化して、その触媒活性などの諸特性を改善することができる。また、金属塩の金属回収率を改善することもできる。さらには、多孔質の基体などにコロイド粒子を定着させることにより、触媒活性が高く、かつ、耐久性のある担持体を得られる。

また、この発明は、以上のように構成されていることから、つぎのよ
25 うな効果を奏する。この発明に係るカソード、燃料電池アノード、及び低温酸化触媒の製造方法によれば、安定剤などの不純物を含まない極めて安定性の高いコロイド溶液を基体に塗布するので、コロイド粒子を生成するために基体を加熱焼成する必要がなくなり、これに伴い残渣の発

生などにより触媒活性が低下することなくなる。また、前記コロイド溶液は、安価な金属塩を出発物質として、簡素な工程で製造されるので、その製造コストが抑えられることができる。また、前記コロイド溶液は、粒径が均一で、高濃度になっても凝集し難いので、沈殿を防止するための安定剤が不要となる。

また、この発明に係る燃料電池カソードによれば、水素イオンと酸素から水を効率よく生じさせることができる。さらに、この発明に係る燃料電池によれば、発電効率を改善することができる。

また、この発明に係る燃料電池アノードによれば、水素イオンを効率よく生じさせることができる。さらに、この発明に係る燃料電池によれば、発電効率を改善することができる。

また、この発明に係る低温酸化触媒によれば、300℃以下とくに150～200℃の環境下で、触媒作用を高効率で生じさせることができる。さらに、この発明に係る燃料電池用燃料改質装置によれば、低温でもCOシフト反応を効率的に生じさせることができる。そのため、この装置であれば、燃料電池の発電効率の改善に資すると共に、耐熱性のあまり高くない部材を利用して、その製造コストを引き下げることができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

- 5 前記溶液中における金属塩の濃度が 1×10^{-4} mol/L 以上 4×10^{-4} mol/L 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下であり、反応時間が60分以上300分以下であるコロイド溶液の製造方法。

- 10 2. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が 4×10^{-4} mol/L 以上 6×10^{-4} mol/L 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下であり、反応時間が30分以上150分以下であるコロイド溶液の製造方法。

- 15 3. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が 6×10^{-4} mol/L 以上 1.5×10^{-4} mol/L 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の4倍以上20倍以下であり、反応時間が30分以上90分以下であるコロイド溶液の製造方法。

- 20 4. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が 4×10^{-4} mol/L 以上 6×10^{-4} mol/L 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の2倍以上4倍未満であり、反応時間が60分以上120分以下であるコロイド溶液の製造方法。

- 25 5. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $15 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の 2 倍以上 4 倍未満であり、反応時間が 30 分以上 240 分以下であるコロイド溶液の製造方法。

- 5 6. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 未満で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の 1 倍以上 2 倍未満であり、反応時間が 60 分以上 120 分以下であるコロイド溶液の製造方法。

7. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸してコロイド粒子を成形する方法であって、

前記溶液中における金属塩の濃度が $6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以上 $15 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 以下で、還元剤の当量濃度が金属塩の当量濃度の 1 倍以上 2 倍未満であり、反応時間が 30 分以上 120 分以下であるコロイド溶液の製造方法。

8. 前記還元剤がクエン酸塩である請求の範囲第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載のコロイド溶液の製造方法。

9. 前記コロイド粒子の平均粒径が $1.6 \sim 5 \text{nm}$ である請求の範囲第 1 項乃至第 8 項のいずれか 1 項に記載のコロイド溶液の製造方法。

10. 請求の範囲第 1 項乃至第 9 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造したコロイド溶液を基体に塗布することにより、コロイド粒子が基体の表面に定着した担持体。

11. 前記基体がガラス繊維または鱗片状ガラスである請求の範囲第 10 項に記載の担持体。

12. 前記基体が多孔質である請求の範囲第 10 項又は第 11 項に記載の担持体。

13. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して、溶存酸素を除いた

状態で調製したコロイド溶液を、基体に塗布して、基体にコロイド粒子を定着させる燃料電池カソードの製造方法。

14. 前記金属塩が塩化白金酸である請求の範囲第13項に記載の燃料電池カソードの製造方法。

5 15. 前記還元剤がクエン酸ナトリウムである請求の範囲第13項又は第14項に記載の燃料電池カソードの製造方法。

16. 前記コロイド粒子の平均粒径が1.6～5nmである請求の範囲第13項乃至第15項のいずれか1項に記載の燃料電池カソードの製造方法。

10 17. 請求の範囲第13項乃至第16項のいずれか1項に記載の方法で製造した燃料電池カソード。

18. 請求の範囲第17項に記載のカソードを用いた燃料電池。

19. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して、溶存酸素を除いた状態で調製したコロイド溶液を、基体に塗布して、基体にコロイド粒子を定着させる燃料電池アノードの製造方法。

15 20. 前記金属塩が塩化白金酸である請求の範囲第19項に記載の燃料電池アノードの製造方法。

21. 前記還元剤がクエン酸ナトリウムである請求の範囲第19項又は第20項に記載の燃料電池アノードの製造方法。

20 22. 前記コロイド粒子の平均粒径が1.6～5nmである請求の範囲第19項乃至第21項のいずれか1項に記載の燃料電池アノードの製造方法。

23. 請求の範囲第19項乃至第22項のいずれか1項に記載の方法で製造した燃料電池アノード。

25 24. 請求の範囲第23項に記載のアノードを用いた燃料電池。

25. 金属塩と還元剤とを含有する溶液を煮沸して、溶存酸素を除いた状態で調製したコロイド溶液を、基体に塗布して、基体にコロイド粒子を定着させる低温酸化触媒の製造方法。

26. 前記金属塩が塩化白金酸である請求の範囲第25項に記載の低温酸化触媒の製造方法。

27. 前記還元剤がクエン酸ナトリウムである請求の範囲第25項又は第26項に記載の低温酸化触媒の製造方法。

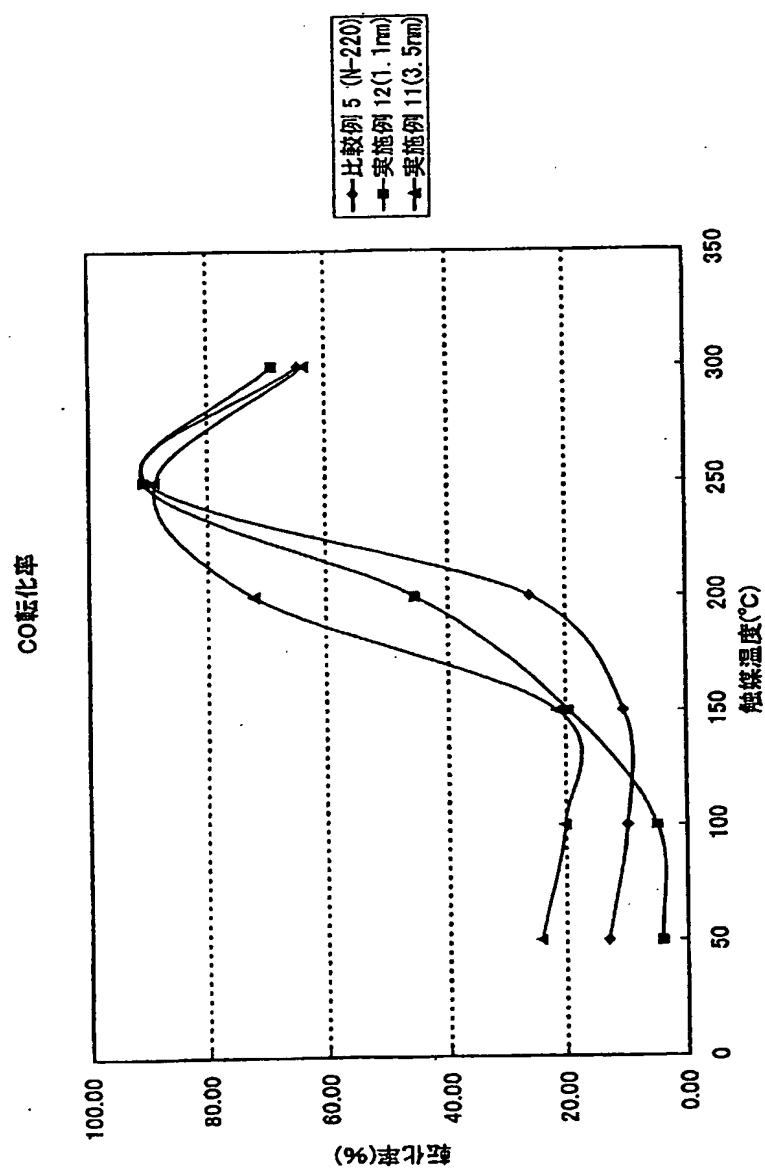
5 28. 前記コロイド粒子の平均粒径が1.6～5 nmである請求の範囲第25項乃至第27項のいずれか1項に記載の低温酸化触媒の製造方法。

29. 請求の範囲第25項乃至第28項のいずれか1項に記載の方法で製造した低温酸化触媒。

10 30. 請求の範囲第29項に記載の低温酸化触媒を用いた燃料電池用燃料改質装置。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-60805 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), (Family: none)	1-30
Y	JP 2001-279304 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), (Family: none)	1-30
Y	DE 19501802 A (BASF AG.), 03 August, 1995 (03.08.95), & JP 08-240823 A	1-30
Y	JP 07-204493 A (Kanebo, Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), (Family: none)	1-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"E" earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2003 (10.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6051614 A (Hidefumi HIRAI), 18 April, 2000 (18.04.00), & JP 05-271718 A	1-30
Y	US 2002/0009626 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 June, 2002 (24.06.02), & JP 2001-357857 A	1-30
Y	JP 2002-222655 A (Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B22F9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B22F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	次頁参照	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正



4 K

7 4 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-60805 A (ケミプロ化成 株式会社) 2002. 02. 28 (ファミリーなし)	1-30
Y	J P 2001-279304 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 10. 10 (ファミリーなし)	1-30
Y	DE 19501802 A (BASF AG) 1995. 08. 03 & J P 08-240823 A	1-30
Y	J P 07-204493 A (鐘紡 株式会社) 1995. 08. 08 (ファミリーなし)	1-30
Y	US 6051614 A (Hidefumi Hirai) 2000. 04. 18 & J P 05-271718 A	1-30
Y	US 2002/0009626 A (Asahi Glass Company, Limited,) 2002. 06. 24 & J P 2001-357857 A	1-30
Y	J P 2002-222655 A (石福金属興業 株式会社) 2002. 08. 09 (ファミリーなし)	1-30